

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-129702

(43)Date of publication of application : 03.06.1991

(51)Int.Cl.

H01F 1/08

B22F 1/00

C22C 38/00

(21)Application number : 02-184779

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 12.07.1990

(72)Inventor : NAKAYAMA RYOJI  
TAKESHITA TAKUO  
OGAWA TAMOTSU

(30)Priority

Priority number : 01198836 Priority date : 31.07.1989 Priority country : JP

## (54) RARE-EARTH-FE-B-BASED PERMANENT MAGNET POWDER AND BONDED MAGNET EXCELLENT IN MAGNETIC ANISOTROPY AND CORROSION RESISTANCE

## (57)Abstract

PURPOSE: To obtain an R-Fe-B-based permanent magnet powder whose magnetic anisotropy and corrosion-resistant property are remarkable only by executing an H<sub>2</sub> treatment method by a method wherein Ga, Zr and Hf are contained.

CONSTITUTION: This magnet is composed of the following: a composition where individual powders of an R-Fe-B-based permanent magnet powder contain 10 to 20% of R, 3 to 20% of B and a total amount of 0.01 to 5.0% of one kind or two or more kinds out of Ga, Zr and Hf and a remaining part is composed of Fe and unavoidable impurities; and a recrystallized aggregate constitution which is constituted of recrystallized particles which are provided with a size of an average recrystallized particle diameter of 0.05 to 20 $\mu$ m and with a shape whose ratio b/a of a shortest particle diameter (a) to a longest particle diameter (b) of individual recrystallized particles is smaller than 2 and which use an R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B-type intermetallic compound phase of a tetragonal structure as a main phase.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2576671号

(45) 発行日 平成9年(1997) 1月29日

(24) 登録日 平成8年(1996) 11月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/06			H 0 1 F 1/06	A
B 2 2 F 1/00			B 2 2 F 1/00	Y
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
H 0 1 F 1/08			H 0 1 F 1/08	A

請求項の数4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平2-184779	(73) 特許権者	999999999 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成2年(1990) 7月12日	(72) 発明者	中山 亮治 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属 株式会社中央研究所内
(65) 公開番号	特開平3-129702	(72) 発明者	武下 拓夫 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属 株式会社中央研究所内
(43) 公開日	平成3年(1991) 6月3日	(72) 発明者	小川 保 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属 株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平1-198836	(74) 代理人	弁理士 富田 和夫 (外1名)
(32) 優先日	平1(1989) 7月31日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	審査官	平塚 義三

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類-Fe-B系永久磁石粉末およびボンド磁石

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Yを含む希土類元素のうち少なくとも一種 (以下Rで示す) とFeとBを主成分とするR-Fe-B系永久磁石粉末の個々と粉末が、原子百分率で、  
R: 10~20%、  
B: 3~20%、  
Ga, ZrおよびHfのうち1種または2種以上の合計: 0.001~5.0%、  
を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成と、  
実質的に正方晶構造をとる $R_2Fe_{10}B$ 型金属間化合物を主相とした再結晶粒が相互に隣接した再結晶集合組織とを有し、  
上記再結晶集合組織は、個々の再結晶粒の最短粒径aと

2  
最長粒径bの比b/aの値が2未満である形状の再結晶粒が全再結晶粒の50容量%以上存在し、かつ上記再結晶集合組織を構成する再結晶粒の平均再結晶粒径が0.05~20  $\mu m$ の寸法を有することを特徴とする磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類-Fe-B系永久磁石粉末。

【請求項2】 RとFeとBを主成分とするR-Fe-B系永久磁石粉末の個々の粉末が、原子百分率で、  
R: 10~20%、  
B: 3~20%、  
Ga, ZrおよびHfのうち1種または2種以上の合計: 0.001~5.0%、  
を含有し、さらに、  
Al, VおよびSiのうち1種または2種以上の合計: 0.01~2.0%を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成を有することを特徴とする請求項1記載の磁氣的異

方性および耐食性に優れた希土類-R-Fe-B系永久磁石粉末。

【請求項3】上記平均再結晶粒径は、好ましくは、0.05～3 μmであることを特徴とする請求項1または2記載の磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類-R-Fe-B系永久磁石粉末。

【請求項4】上記請求項1,2または3記載の磁氣的異方性および耐食性に優れた希土類-R-Fe-B系永久磁石粉末で製造されたことを特徴とする希土類-R-Fe-B系ボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

この発明は、優れた磁気特性、特に優れた磁氣的異方性および耐食性を有するR（但し、RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種を示す）-Fe-B系永久磁石粉末およびそのR-Fe-B系永久磁石粉末を用いて製造したボンド磁石に関するものである。

〔従来の技術〕

R-Fe-B系合金磁石粉末は、R-Fe-B系合金が優れた磁気特性を示す永久磁石材料として注目されてから、主にボンド磁石用磁石粉末として開発されている。

一般に、ボンド磁石は、含有される磁石粉末と同種の焼結磁石等と比べて磁気特性では劣るにもかかわらず、物理的強度に優れ、かつ形状の自由度が高いなどの理由から、近年その利用範囲を急速に広げつつある。このボンド磁石は、磁石粉末と有機バインダー、金属バインダー等を結合してなるもので、その磁石粉末の磁気特性によってボンド磁石の磁気特性が左右される。

上記ボンド磁石の製造に用いられるR-Fe-B系永久磁石粉末の1つに特開平1-132106号公報記載のR-Fe-B系永久磁石粉末がある。

このR-Fe-B系永久磁石粉末は、強磁性相である $R_2Fe_{14}B$ 型金属間化合物相（以下、 $R_2Fe_{14}B$ 型相という）を主相とするR-Fe-B系母合金を原料とし、この母合金原料を所定の温度範囲の $H_2$ 雰囲気中で熱処理して $RH_2$ と $Fe_2B$ と残部Feの各相に相変態を促した後、脱 $H_2$ 工程で $H_2$ を原料から取り去ることにより再び強磁性相である $R_2Fe_{14}B$ 型相を生成させたもので、その結果得られたR-Fe-B系永久磁石粉末の組織は、平均粒径:0.05～3 μmの極めて微細な $R_2Fe_{14}B$ 型相の再結晶組織を主相とした集合組織となっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来の再結晶集合組織を有するR-Fe-B系永久磁石粉末は、

(1) 磁氣的異方性を有するが、合金組成や製造条件の微小の変動により磁氣的異方性が低下することがあり、安定して優れた磁氣的異方性を得ることが難しい。

(2) 磁氣的異方性を付与する手段として、一般にR-Fe-B系永久磁石粉末を熱間圧延、熱間押し等の熱間塑性加工を施して、R-Fe-B系永久磁石粉末の結晶

粒を偏平化する手段が知られており、かかる熱間塑性加工を上記再結晶集合組織を有するR-Fe-B系永久磁石粉末に付与しても磁氣的異方性は向上するが、上記熱間塑性加工は場所により加工率のバラツキが生じることは避けられず、安定して均一な磁氣的異方性に優れたR-Fe-B系永久磁石粉末が得られないばかりでなく、製造工程が複雑となってコストがかかる。

(3) 上記熱間塑性加工により上記再結晶粒を偏平化すると、偏平化したR-Fe-B系永久磁石粉末は、再結晶のままのR-Fe-B系永久磁石粉末よりも腐食されやすく、このR-Fe-B系永久磁石粉末を工場などの高温多湿な環境下に長期間保管すると、上記R-Fe-B系永久磁石粉末の表面が腐食し、磁気特性が低下する。

等の問題点があった。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者等は、上記熱間塑性加工を行うことなく安定して優れた磁氣的異方性を有する再結晶集合組織のR-Fe-B系永久磁石粉末を製造すべく研究を行った結果、

(a) Ga, ZrおよびHfのうち1種または2種以上の合計量:0.001～5.0%（%は原子%、以下%は原子%を示す）を含む $R_2Fe_{14}B$ 型相を主相とする再結晶粒が相互に隣接した再結晶集合組織を有するR-Fe-B系永久磁石粉末は、熱間塑性加工を施すことなく優れた磁氣的異方性を示し、かつ優れた耐食性も示す。

(b) 上記再結晶集合組織を構成する個々の再結晶粒の最短粒径をa、最長粒径をbとすると、

$b/a < 2$

となるような形状の再結晶粒から構成される再結晶集合組織を有するR-Fe-B系永久磁石粉末は、耐食性が一層優れている。

などの知見を得たのである。

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、

(1) R-Fe-B系永久磁石粉末の個々の粉末が、

R:10～20%、

B:3～20%、

を含有し、

Ga, ZrおよびHfのうち1種または2種以上の合計:0.001～5.0%、を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成と、

平均再結晶粒径:0.05～20 μmの寸法および個々の再結晶粒の最短粒径aと最長粒径bの比 $b/a$ の値が2より小さい形状を有する再結晶粒で構成され、正方晶構造をとる $R_2Fe_{14}B$ 型金属間化合物相を主相とする再結晶粒が相互に隣接した再結晶集合組織と、

を有する磁氣的異方性および耐食性に優れたR-Fe-B系永久磁石粉末、

(2) R-Fe-B系永久磁石粉末の個々の粉末が、

R:10～20%、

B:3~20%、  
を含有し、

Ga, ZrおよびHfのうち1種または2種以上の合計:0.001~5.0%を含有し、

さらに、Al, VおよびSiのうち1種または2種以上の合計量:0.1~2.0%を含有し、残りがFeおよび不可避不純物からなる組成と、

平均再結晶粒径:0.05~20  $\mu$ mの寸法および個々の再結晶粒の最短粒径aと最長粒径bの比b/aの値が2より小さい形状を有する再結晶粒で構成され、正方晶構造をとるR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型金属間化合物相を主相とする再結晶粒が相互に隣接した再結晶集合組織と、  
を有する磁氣的異方性および耐食性に優れたR-Fe-B系永久磁石粉末、

(3) 上記磁氣的異方性および耐食性に優れたR-Fe-B系永久磁石粉末を用いて製造したボンド磁石、に特徴を有するものである。

この発明の磁氣的異方性および耐食性に優れたR-Fe-B系永久磁石粉末は、溶解鑄造してGa, Zr, Hfを含有する所定の成分組成を有するR-Fe-B系母合金およびこの合金にさらにAl, V, Siを含有する所定の成分組成を有するR-Fe-B系母合金を製造し、このR-Fe-B系母合金を水素ガス雰囲気中で昇温し、温度:500~1000℃、水素ガス雰囲気中または水素ガスと不活性ガスの混合雰囲気中で熱処理し、ついで、温度:500~100℃、水素ガス圧力:1Torr以下の真空雰囲気または水素ガス分圧:1Torr以下の不活性ガス雰囲気になるまで脱水素処理したのち、冷却することにより製造される。

上記R-Fe-B系母合金を温度600~1200℃で均質化処理する工程および上記脱水素処理したのち温度:300~1000℃で熱処理する工程を付加することにより一層優れた磁氣的異方性および耐食性を有するR-Fe-B系永久磁石粉末を製造することができる。

このようにして製造されたこの発明のR-Fe-B系永久磁石粉末の組織は、粒内および粒界部に不純物や歪がない、R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型金属間化合物相の再結晶粒が相互に隣接した再結晶集合組織を有している。この再結晶集合組織を構成する再結晶粒の平均再結晶粒径は0.05~20  $\mu$ mの範囲内にあれば十分であるが、単磁区粒径の寸法(約0.3  $\mu$ m)に近い0.05~3  $\mu$ mの範囲内にあることが一層好ましい。上記寸法を有する個々の再結晶粒は、最短粒径aと最長粒径bの比がb/a<2の形状を有することが好ましく、この形状を有する再結晶粒は個々の粉末の組織の全再結晶粒の50容量%以下存在することが必要である。上記最短粒径aと最長粒径bの比b/aが2より小さい再結晶粒の形状を有することによりR-Fe-B系永久磁石粉末の保磁力が改善されるとともに耐食性も向上し、従来の熱間組成加工を行って得られた磁氣的異方性を有するR-Fe-B系永久磁石粉末よりも耐食性に優れ、磁氣的異方性にバラツキがなく、歩留りよく安定し

て優れた磁氣特性を得ることができる。

さらに、このようにして製造されたこの発明のR-Fe-B系永久磁石粉末の再結晶組織は、粒界相がほとんど存在しない実質的にR<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B型金属間化合物相だけから構成された再結晶集合組織を有しているために、粒界相のない分だけ磁化の値を高めることができるとともに、粒界相を介して進行する腐食を抑止し、さらに熱間塑性加工による応力歪も存在しないことから応力腐食の可能性も少なく、耐食性が向上するものと考えられる。

したがって、磁氣的異方性および耐食性に優れたこの発明のR-Fe-B系永久磁石粉末を使用して製造したボンド磁石も、優れた磁氣的異方性および耐食性を有するものである。

つぎに、この発明の磁氣的異方性耐食性に優れたR-Fe-B系永久磁石粉末の成分組成および平均再結晶粒径を上記の如く限定した理由について説明する。

(a) R

Rは、Nd, Pr, Tb, Dy, La, Ce, Ho, Er, Eu, Sm, Gd, Tm, Yb, LuおよびYのうち1種または2種以上の元素を示し、一般にNdを主体とし、これにその他の希土類元素を添加して用いられるが、特にTb, DyおよびPrは保磁力iHcを向上させる効果があり、Rの含有量が10%より低くても、また20%より高くても永久磁石粉末の保磁力が低下し、優れた磁氣特性が得られない。したがって、Rの含有量は10~20%に定めた。

(b) B

Bの含有量が3%より低くても、また20%より高くても永久磁石粉末の保持力が低下し、優れた磁氣特性が得られないので、B含有量は3~20%と定めた。

(c) Ga, ZrおよびHf

Ga, ZrおよびHfは、R-Fe-B系永久磁石粉末の成分として含有し、保磁力を向上させるとともに優れた磁氣的異方性および耐食性を安定的に付与する作用を有するが、Ga, ZrおよびHfのうち1種または2種以上の合計含有量が0.001%未満では所望の効果が得られず、一方、5.0%を越えて含有すると磁氣特性が低下する。したがって、Ga, ZrおよびHfのうち1種または2種以上の合計含有量は0.001~5.0%に定めた。

(d) Al, VおよびSi

Al, VおよびSiは、必要に応じてR-Fe-B系永久磁石粉末の成分として含有し、保磁力を向上させるが、Al, VおよびSiのうち1種または2種以上の合計含有量が0.01%未満では所望の効果が得られず、一方、2.0%を越えて含有するとかえって磁氣特性が低下する。

したがって、Al, VおよびSiのうち1種または2種以上の合計含有量は0.01~2.0%に定めた。

(e) 平均再結晶粒径

R-Fe-B系永久磁石粉末の個々の粉末の組織を構成する再結晶粒の平均再結晶粒径が0.05  $\mu$ mより小さいと着磁が困難になるので好ましくなく、一方20  $\mu$ mより大

きいと保磁力や角型性が低下し、高磁気特性が得られないので好ましくない。

したがって、平均再結晶粒径は $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ に定めた。この場合、平均再結晶粒径は単磁区粒径に近い $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ が一層好ましい。

以上、 $\text{R-Fe-B}$ 系永久磁石粉末について述べたが、上記限定理由は、上記 $\text{R-Fe-B}$ 系永久磁石粉末に限定されることなく、上記 $\text{R-Fe-B}$ 系永久磁石粉末から製造された $\text{R-Fe-B}$ 系ボンド磁石についてもあてはまることである。

#### 【実施例】

この発明を実施例および比較例にもとづいて具体的に説明する。

実施例 1～28、比較例 1～11、および従来例 1～2 プラズマ溶解し鑄造して得られた第 1 表に示される G a, Zr, Hf のうち 1 種または 2 種以上を含む各種合金インゴットおよび上記 Ga, Zr, Hf のいずれをも含まない合金インゴットをそれぞれアルゴンガス雰囲気中、温度:  $1120^\circ\text{C}$ 、40 時間保持の条件で均質化处理したのち、この均質化处理インゴットを約 20mm 角まで碎いて原料合金とした。この原料合金を 1 気圧の水素雰囲気中で室温から  $850^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $850^\circ\text{C}$  で 4 時間保持の水素雰囲気中熱処理を施し、ついで、 $830^\circ\text{C}$  で真空度:  $1 \times 10^{-3} \text{Torr}$  以下になるまで脱水素を行った後、直ちにアルゴンガスを流入して急冷した。かかる水素処理を終えた後、アルゴンガス中、 $650^\circ\text{C}$  の熱処理を行った。得られた原料合金を、乳鉢で軽く粉砕し、平均粒度:  $30 \mu\text{m}$  を有する実施例 1～28、比較例 1～11 および従来例 1 の磁石粉末を得た。また、上記従来例 1 の水素処理を終えた原料合金の一部をさらに  $680^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^{-3} \text{Torr}$  の真空中で密度比 98% ま

\* でホットプレスを行い、続けて、 $750^\circ\text{C}$  で高さ 1/4 まで塑性加工したのち、このバルクを平均粒径:  $30 \mu\text{m}$  となるように粉砕し、従来例 2 の磁石粉末を得た。このようにして得られた上記実施例 1～28、比較例 1～11 および従来例 1～2 の  $\text{R-Fe-B}$  系永久磁石粉末の平均再結晶粒径および最長粒径/最短粒径が 2 より小さい再結晶粒の存在量 (容量%) を測定したのち、これら  $\text{R-Fe-B}$  系永久磁石粉末をふるい分けして、 $50 \sim 420 \mu\text{m}$  の間の粒径の粉末に揃え、これら粉末を、それぞれ 100g づつとり、そのまま温度:  $80^\circ\text{C}$ 、湿度: 95% の雰囲気中に放置して湿潤試験を行い、1000 時間経過後の粉末の酸化による重量変化を測定し、重量変化率 (重量%) になおしてそれらの結果を第 1 表に示した。

この発明の  $\text{R-Fe-B}$  系永久磁石粉末の代表例として第 1 表の実施例 3 で得られた磁石粉末について、透過電子顕微鏡観察し、その透過電子顕微鏡による組織写真を第 1 図に示す。第 1 図の磁石粉末の明視野像から、磁石粉末中に、一様に平均再結晶粒径:  $0.3 \mu\text{m}$  の  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型相が存在しており、再結晶粒の最短粒径 a と最長粒径 b の比  $b/a$  が 2 より小さい形状の再結晶粒が全再結晶粒の約 90 容量% 存在していること、及び個々の再結晶粒間にはほとんど粒界相は存在せず、実質的に、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型相の再結晶粒だけから構成された再結晶集合組織を有していること、がわかる。

かかる測定および観察を終了した上記実施例 1～28、比較例 1～11 および従来例 1～2 の  $\text{R-Fe-B}$  系永久磁石粉末を、3.0 重量% のエポキシ樹脂と混合し、25K0e の横磁場中または無磁場中、圧力:  $6 \text{Ton}/\text{cm}^2$  でプレス形成し、ついで温度:  $120^\circ\text{C}$ 、2 時間保持の熱硬化処理を施して実施

10

20

\* 30

第 1 表 の 1

種別	R-Fe-B系永久磁石粉末											プレス 成形中 の磁場 の有無	ポンド磁石の特性					
	成分組成(原子%)												最長粒徑／最硬 粒徑<2となる再 結晶粒の存在量 (容重%)	湿潤試験開始か ら1000時間経過 後の重量変化率 (重量%)	Br (KG)	iHc (KOe)	BH <sub>max</sub> (MGOe)	
	平均再結 晶粒徑																	
	Nd	Dy	Pr	Tb	B	Ca	Zr	Hf	合計量		Fe							
実磁例	1	12.1	0.3	—	—	6.0	0.01	—	—	0.01	残	0.2	95	0.295	有	7.5	11.4	12.8
	2	12.0	0.5	—	—	6.0	0.1	—	—	0.1	残	0.4	80	0.290	無	6.0	11.4	8.0
	3	12.0	—	0.5	—	6.0	0.5	—	—	0.5	残	0.3	90	0.274	有	8.5	14.3	15.1
	4	11.9	0.5	—	—	5.9	5.0	—	—	5.0	残	0.5	80	0.152	無	6.1	14.5	8.1
	5	12.1	—	0.2	0.1	6.0	—	0.01	—	0.01	残	0.2	90	0.288	有	8.5	14.6	15.4
	6	12.0	—	0.2	0.2	5.9	—	0.1	—	0.1	残	0.4	90	0.275	無	6.3	14.7	9.0
	7	12.1	—	0.2	0.1	6.0	—	1.0	—	1.0	残	0.5	85	0.182	有	8.3	10.7	15.1
	8	12.0	—	0.2	0.2	6.0	—	5.0	—	5.0	残	1.0	100	0.177	無	5.7	11.0	7.0
	9	12.0	0.2	0.2	—	6.1	—	—	0.01	0.01	残	0.3	85	0.280	有	6.5	10.0	9.1
	10	11.9	0.1	0.3	—	5.9	—	—	0.1	0.1	残	0.4	80	0.254	無	5.8	9.9	7.3
															有	7.6	9.5	11.5
															無	6.0	9.8	7.5



種別	R-Fe-B系永久磁石粉末											最長粒徑／最短粒徑<2となる再結晶粒の存在量	潤滑試験開始から1000時間経過後の重量変化率	プレス成形中の磁場の有無	ポンド磁石の特性				
	成分組成(原子%)								平均再結晶粒徑 (μm)	(容量%)	(重量%)				Br	iHc (KOe)	BH <sub>max</sub> (MGOe)		
	Nd	Dy	Pr	Tb	B	合計量													
						Ca	Zr	Hf										Fe	
実施例	21	15.0	—	—	—	8.0	0.6	—	0.1	0.1	0.7	残	0.5	85	0.626	有	7.1	12.4	11.0
	22	16.0	—	—	—	3.0	—	—	0.1	0.1	0.1	残	0.4	70	0.687	有	5.2	12.6	5.7
	23	13.0	—	—	—	10.0	—	0.1	0.1	0.2	残	0.5	0.5	75	0.360	有	8.4	7.6	10.1
	24	14.0	—	—	—	20.0	—	0.1	0.1	0.2	残	1.0	90	0.576	無	3.3	7.7	2.2	
	25	10.0	—	—	—	7.0	2.0	—	—	2.0	残	0.6	80	0.186	有	7.3	9.3	10.4	
26	13.0	—	—	—	6.0	0.5	—	—	0.5	残	5.0	95	0.525	無	無	5.2	9.4	4.6	
27	13.0	—	—	—	6.0	0.5	—	—	0.5	残	10.0	85	0.608	有	有	8.2	5.7	10.0	
28	13.0	—	—	—	6.0	0.5	—	—	0.5	残	20.0	90	0.974	無	有	7.7	10.7	11.0	
比較例	1	12.1	0.4	—	—	5.9	7.0*	—	—	7.0*	残	1.2	80	0.113	有	無	4.8	10.8	4.7
	2	12.3	0.3	—	—	6.0	—	7.0*	—	7.0*	残	0.6	80	0.104	無	有	8.2	6.4	10.2
															無	有	4.2	6.4	2.5
															有	有	8.6	5.1	10.0
															無	無	4.0	5.2	2.0
															有	有	6.2	9.7	8.0
															無	無	5.5	9.9	6.0
															有	有	6.1	4.2	4.2
															無	無	5.1	4.4	4.1



種別	R-Fe-B系永久磁石粉末											最長粒径／最短 粒径＜2となる再 結晶粒の存在量	湿潤試験開始か ら1000時間経過 後の重量変化率	プレス 成形中 の磁場 の有無	ボンド磁石の特性			
	成分組成(原子%)														Br	iHc	BH <sub>max</sub>	
	平均再結 晶粒径																	
	Nd	Dy	Pr	Tb	B	Ca	Zr	Hf	合計量		Fe							
比較例	3	12.2	0.3	—	—	6.1	—	—	7.0*	7.0*	残	0.5	90	0.108	有	5.5	5.1	4.2
	4	11.9	0.4	—	—	6.0	—	3.5	3.4	6.9*	残	0.7	85	0.096	有	5.0	5.0	3.9
	5	12.2	0.3	—	—	6.0	3.5	3.5	—	7.0*	残	1.0	80	0.109	有	6.0	7.3	7.7
															無	5.1	7.3	5.4
	6	12.2	—	—	—	6.1	0.4	—	—	0.4	残	0.01*	95	0.052	有	6.7	12.1	8.6
															無	5.5	12.3	7.0
	7	12.4	—	—	—	6.0	0.4	—	—	0.4	残	22*	95	1.837	有	2.5	0.2	<1
															無	2.0	0.3	<1
	8	25.0*	—	—	—	7.0	1.0	—	0.2	1.2	残	0.6	90	1.522	有	4.2	1.1	<1
															無	2.3	1.3	<1
	9	8.0*	—	—	—	7.0	2.0	—	—	2.0	残	0.3	85	0.120	有	1.8	1.3	<1
															無	1.5	1.5	<1
	10	16.0	—	—	—	2.0*	—	—	0.1	0.1	残	2.0	80	1.024	有	3.5	0.2	<1
															無	2.0	0.2	<1
	11	14.0	—	—	—	25.0*	—	0.1	0.1	0.2	残	1.0	85	0.443	有	2.5	0.2	<1
															無	1.2	0.2	<1
従来例1															有	3.3	0.2	<1
															無	2.0	0.3	<1
		15.0	—	—	—	8.0	—	—	—	—	残	0.4	90	0.745	有	5.4	14.1	6.2
															無	5.4	14.3	6.1
従来例2 (熱間塑性加 工したもの)		15.0	—	—	—	8.0	—	—	—	—	残	0.8	40*	0.142	有	6.6	10.5	9.3
															無	5.0	10.6	5.4

(※印は、この発明の条件を外れた値を示す)

例1～28、比較例1～11および従来例1～2のボンド磁石を製造し、上記横磁場中プレス成形して得られたボン

50

ド磁石および無磁場中プレス成形して得られたボンド磁石の磁気特性をそれぞれ測定し、それらの磁気特性を比

較して磁氣的異方性を評価した。

第 1 表の結果から、この発明の Ga, Zr, Hf のうち 1 種または 2 種を含む R-Fe-B 系永久磁石粉末を実施例 1 ~ 28 の横磁場中プレス成形して得られたボンド磁石は、無磁場中プレス成形して得られたボンド磁石に比べて磁気特性、特に最大エネルギー積 (BH) および残留磁束密度 Br が優れており、磁氣的異方性の優れた R-Fe-B 系永久磁石粉末が得られていることがわかる。しかしながら、比較例 1 ~ 11 に示されるように、Ga, Zr, Hf の含有量がこの発明の条件から外れると磁氣的異方性が低下し、平均再結晶粒径または R と B がこの発明の条件から外れると (第 1 表において、この発明の条件から外れた値に※印を付して示した) 磁気特性が低下し、従来例 1 の Ga, Zr, Hf を添加しないものは、同じ製造条件では十分な磁氣的異方性を示さないと共に、耐食性が劣ってお \*

\* り、さらに磁氣的異方性を付与するために熱間塑性加工を行って再結晶粒を扁平状にし、再結晶粒の最長粒径/最短粒径の値が 2 未満の再結晶粒が約 40 容量% しか存在しない従来例 2 の R-Fe-B 系永久磁石粉末は、実施例 1 ~ 28 の Ga, Zr, Hf のうち 1 種または 2 種以上含む R-Fe-B 系永久磁石粉末に比べて磁気異方性は格別劣るものではないが、浸潤試験による重量変化率が大きくなり、耐食性が低下していることもわかる。

実施例 29 ~ 38 および比較例 12 ~ 14

10 プラズマ溶解し鑄造して得られた Ga, Zr および Hf のうち 1 種または 2 種以上含まれる R-Fe-B 系合金に、さらに Al, V, Si のうち 1 種または 2 種以上含む第 2 表に示される成分組成の各種合金インゴットを作製し、これらインゴットを上記実施例 1 ~ 28、比較例 1 ~ 12 および従来例 1 と全く同一条件で、実施例 29 ~ 38 および

第 2 表

種別	R-Fe-B系永久磁石粉末											プレス 成形中 の磁場 の有無	ボンド磁石の特性				
	成分組成(原子%)												最長粒径／最短 粒径<2となる再 結晶粒の存在量 (容量%)	湿潤試験開始 から1000時間 経過後の重量 変化率 (重量%)	Br (KG)	iHc (KOe)	BH <sub>max</sub> (MGOe)
	Nd	B	合計量					Fe (μm)									
			Ca	Zr	Hf	Al	V		Si								
実 施 例	29	12.6	6.0	1.0	—	—	1.0	0.3	—	0.3	残	80	0.223	有	8.6	13.3	16.2
	30	12.6	6.0	1.0	—	—	1.0	0.1	0.1	0.2	残	90	0.230	無	6.0	13.5	7.9
	31	12.6	6.0	1.0	—	—	1.0	0.7	—	0.7	残	85	0.203	有	8.6	12.9	16.0
	32	12.6	6.0	1.0	—	—	1.0	2.0	—	2.0	残	80	0.187	無	6.0	13.2	7.8
	33	12.5	6.0	1.0	—	—	1.0	—	0.4	0.4	残	95	0.205	有	8.5	15.5	16.1
比 較 例	34	12.5	6.0	—	—	0.3	0.3	—	0.2	0.2	残	100	0.224	無	5.9	13.4	7.4
	35	12.5	6.0	0.5	—	—	0.5	—	—	0.3	残	85	0.210	有	7.8	9.6	13.0
	36	12.5	6.0	0.3	0.1	—	0.4	—	—	0.4	残	90	0.215	無	5.8	9.8	7.0
	37	12.5	6.0	0.3	—	0.1	0.4	—	—	2.0	残	90	0.193	有	8.5	14.2	16.0
	38	12.5	6.0	0.3	—	—	0.3	0.3	0.3	0.9	残	80	0.196	無	6.1	14.3	8.1
比 較 例	12	12.6	6.0	0.5	—	—	0.5	3.0*	—	3.0*	残	80	0.158	有	8.6	13.7	16.4
	13	12.6	6.0	0.5	—	—	0.5	—	3.0*	3.0*	残	85	0.174	無	5.8	14.0	7.6
	14	12.6	6.0	0.5	—	—	0.5	—	—	3.0*	3.0*	80	0.170	有	8.5	13.2	15.5
														無	5.8	13.3	7.0
比 較 例	12	12.6	6.0	0.5	—	—	0.5	3.0*	—	3.0*	3.0*	80	0.158	有	8.2	11.1	14.5
														無	5.5	11.3	6.2
比 較 例	13	12.6	6.0	0.5	—	—	0.5	—	3.0*	3.0*	3.0*	85	0.174	有	7.8	10.3	12.1
														無	5.8	10.5	6.6
比 較 例	14	12.6	6.0	0.5	—	—	0.5	—	3.0*	3.0*	3.0*	80	0.170	有	7.3	10.1	10.5
														無	5.7	10.4	6.3
比 較 例	14	12.6	6.0	0.5	—	—	0.5	—	3.0*	3.0*	3.0*	80	0.170	有	7.5	12.4	11.6
														無	5.8	12.6	7.2

比較例12～14のR-Fe-B系永久磁石合金粉末を製造し、再結晶粒の最長粒径/最短粒径の値を測定したの

50

ち、先の条件と同一条件で湿潤試験による重量変化率(重量%)を測定し、ついでボンド磁石を製造し、横磁

場中プレス成形して得られたボンド磁石および無磁場中プレス成形して得られたボンド磁石の磁気特性を測定し、それらの結果を第2表に示した。

第2表の結果から、Ga, ZrおよびHfのうち1種または2種以上:0.001~5.0%に、さらにAl, VおよびSiのうち1種または2種以上を0.1~1.0%添加することにより最大エネルギー積がさらに向上し、より顕著な磁気的異方性を示すことがわかる。

〔発明の効果〕

\* この発明は、Ga, Zr, Hfを含有せしめることにより、H<sub>2</sub>処理法だけで顕著な磁気的異方性および耐食性を示すR-Fe-B系永久磁石粉末を得ることができ、したがって、従来のような熱間塑性加工等の磁気的異方化手段を行う必要がなく、製造コストを大幅に削減することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

第1図は、この発明のR-Fe-B系永久磁石粉末の透過電子顕微鏡による金属組織写真である。

\*

【第1図】



0.5 μm

## フロントページの続き

- (56) 参考文献    特開 昭59-222564 (J P, A)  
                  特開 昭62-276803 (J P, A)  
                  特開 昭61-238915 (J P, A)  
                  特開 昭64-45103 (J P, A)  
                  特開 平 1 -103805 (J P, A)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**